

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-264232

(43)Date of publication of application : 20.09.1994

(51)Int.Cl.

C23C 14/34

C22C 27/02

C22F 1/18

(21)Application number : 05-079055

(71)Applicant : NIKKO KINZOKU KK

(22)Date of filing : 12.03.1993

(72)Inventor : SHIMIZU FUMIYUKI  
YANO TOSHIHIRO  
UMEMOTO YASUSHI

## (54) TA SPUTTERING TARGET AND ITS PRODUCTION

## (57)Abstract:

PURPOSE: To form a thin film excellent in uniformity by using a target formed from a plastically worked material of Ta having a specified content of gaseous components and a specified average grain diameter.

CONSTITUTION: This Ta sputtering target is formed from a plastically worked material of refined Ta having 100ppm total content of gaseous components and 1mm average grain diameter. A Ta ingot having 100ppm total content of gaseous components is cold-worked at 90% rate of working and recrystallized by heat treatment at 900-1,300° C heating temp. in 0.1mmbar vacuum. The target can be expected to contribute largely toward improving the performance of a member utilizing a thin Ta or Ta alloy film.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 15.04.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 29.01.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 6 - 2 6 4 2 3 2

(43) 公開日 平成 6 年 ( 1 9 9 4 ) 9 月 2 0 日

| (51) Int. Cl. <sup>5</sup> | 識別記号 | 庁内整理番号    | F I | 技術表示箇所 |
|----------------------------|------|-----------|-----|--------|
| C23C 14/34                 |      | A 9046-4K |     |        |
| C22C 27/02                 | 103  |           |     |        |
| C22F 1/18                  |      | G         |     |        |

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 4 頁)

|           |                              |          |                                                          |
|-----------|------------------------------|----------|----------------------------------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願平 5 - 7 9 0 5 5            | (71) 出願人 | 5 9 2 2 5 8 0 6 3<br>日鉱金属株式会社<br>東京都港区虎ノ門 2 丁目 1 0 番 1 号 |
| (22) 出願日  | 平成 5 年 ( 1 9 9 3 ) 3 月 1 2 日 | (72) 発明者 | 清水 史幸<br>茨城県日立市宮田町 3 4 5 3 番地 日鉱金属株式会社日立精錬所内             |
|           |                              | (72) 発明者 | 矢野 俊宏<br>茨城県日立市宮田町 3 4 5 3 番地 日鉱金属株式会社日立精錬所内             |
|           |                              | (72) 発明者 | 梅本 靖<br>茨城県日立市宮田町 3 4 5 3 番地 日鉱金属株式会社日立精錬所内              |
|           |                              | (74) 代理人 | 弁理士 今井 毅                                                 |

(54) 【発明の名称】 Ta 製スパッタリングターゲットとその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 Ta 製スパッタリングターゲットを用いたスパッタリングにて、均一で高性能の薄膜を安定して得られる手立てを確立する。

【構成】 Ta 製スパッタリングターゲットを、合計のガス成分含有量が 100ppm 以下で、かつ平均結晶粒径が 1 μm 以下であるところの溶製した Ta の塑性加工材にて構成する。また、この Ta 製スパッタリングターゲットを製造するため、合計のガス成分含有量が 1 0 0 ppm 以下である Ta 铸塊を加工率：9 0 % 以上で冷間鍛造した後、0.1mmbar 以下の真空中にて加熱温度：9 0 0 ~ 1 3 0 0 °C で熱処理し再結晶させる工程を採用する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 合計のガス成分含有量が 1 0 0 ppm 以下で、かつ平均結晶粒径が 1 μm 以下であるところの、溶製した Ta の塑性加工材から成ることを特徴とする Ta 製スパッタリングターゲット。

【請求項 2】 合計のガス成分含有量が 1 0 0 ppm 以下である Ta 鋳塊を加工率：9 0 % 以上の条件で冷間鍛造した後、0.1 mmbar 以下の真空中にて加熱温度：9 0 0 ~ 1 3 0 0 °C で熱処理し再結晶させる工程を含むことを特徴とする、請求項 1 に記載の Ta 製スパッタリングターゲットの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0 0 0 1】

【産業上の利用分野】 この発明は、半導体デバイスの製造や自動車等の熱線吸収ガラス被覆用として好適な Ta（タンタル）製スパッタリングターゲット、並びにその製造方法に関するものである。

## 【0 0 0 2】

【従来技術とその課題】 従来、半導体デバイスにおける電極配線層間の絶縁膜には SiO<sub>2</sub> 膜が適用されていたが、近年、L S I の高集積化が進んで SiO<sub>2</sub> 膜に対する不満が出てきたこともあって、SiO<sub>2</sub> 膜に代わり Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 薄膜を適用する試みが進んでいる。

【0 0 0 3】そして、この Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 薄膜の形成には、有機反応ガスを用いての CVD 法や、Ta 製スパッタリングターゲット（以降“Ta ターゲット”と略称する）を“アルゴン-酸素混合ガス”中でスパッタするスパッタリング法が用いられるが、総合的観点からはスパッタリング法が有利であるとされている。

【0 0 0 4】一方、これまで V L S I の電極として Mo や W 等の高融点金属シリサイド薄膜が使われてきているが、近年になって Ta シリサイド膜が注目され、次期の電極材料として有望視されている。この Ta シリサイド膜の形成にも幾つかの方法が考えられるが、その一つとして、Ta ターゲットを用いたスパッタリングにより多結晶シリコン上に Ta 膜を付着させ、その後シリコンと Ta とを反応させて Ta シリサイド膜とする手法がある。

【0 0 0 5】また、最近では、自動車用ガラス等の表面を被覆する熱線吸収膜として Ta の薄膜を適用する試みもなされるようになり、このような方面からも Ta ターゲットの需要増が見込まれている。

【0 0 0 6】ところで、“Ta”や“Ta シリサイド”等の薄膜を形成するために使用される前記 Ta ターゲットは、現在、工業的には電解法等によって得た金属 Ta を溶解して Ta インゴットとし、これを加工して所望形状・寸法とする方法により製造されている。

【0 0 0 7】しかしながら、上述のように適用分野が著しく拡大しつつある“Ta”及び“Ta 合金”の薄膜ではあるが、本発明者等の詳細な検討によると、スパッタリングによった場合には、軽微ではあるものの形成される

“Ta”又は“Ta 合金”の薄膜は均一性に欠けるきらいがあり、これを適用する半導体デバイスや熱線吸収ガラス等の性能に少なからぬ悪影響を及ぼすことが懸念された。

【0 0 0 8】このようなことから、本発明が目的としたのは、Ta ターゲットを用いたスパッタリングに指摘される上記問題を払拭し、均一で高性能の薄膜を安定して得られる手立てを確立することである。

【0 0 0 9】本発明者等は、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、次のような知見を得るに至った。

A) Ta ターゲットを用いたスパッタリングにて形成される薄膜の均一性に対しては使用する Ta ターゲットの結晶粒度が大きく影響しており、該結晶粒度は細かいほど好ましい傾向となるが、その平均結晶粒径を特に 1 μm 以下に調整した場合に形成される薄膜の均一性改善効果が一段と顕著になる。

【0 0 1 0】B) ところが、詳細な検討を進める過程で、確かに“Ta ターゲットの結晶粒微細化”は形成される薄膜の均一化に著効があるものの、結晶粒の微細化だけでは前記薄膜の均一性改善効果に限界があり、Ta ターゲットの平均結晶粒径を 1 μm 以下とした場合であっても、工業的規模での成膜操作の際には半導体デバイス用や熱線吸収ガラス用等として十分満足できる程度に均一な薄膜を常時安定に形成するのが困難な場合のあることが明らかとなった。

【0 0 1 1】C) しかるに、Ta ターゲット中の O、N、C、S、H 等といったガス成分の合計含有量を工業製品としては類例のない 1 0 0 ppm 以下にまで低減した上で、その平均結晶粒径を 1 μm 以下に調整すると、形成される薄膜の均一性は飛躍的に改善され、工業的規模の成膜操作においても“得られる薄膜の不均一性”に起因した半導体デバイスや熱線吸収ガラス等の製品性能への悪影響は殆ど無視できる程度に抑えられる。

【0 0 1 2】D) なお、ガス成分の合計含有量が 1 0 0 ppm 以下の前記 Ta ターゲットは、例えば、電子ビーム溶解した原料溶湯を一旦水冷式のコールドハウス内に保持して不純物を真空環境へ逸散させ、これをモールド内へオーバーフローさせて連続的に凝固させつつインゴットとして下方から引き抜く「電子ビームコールドハウスリメルト法」で得た“Ta の鋳造インゴット”を出発材として製造することができる。

E) また、平均結晶粒径が 1 μm 以下という微細組織の Ta ターゲットは、上記ガス成分量の少ない“Ta の溶製材”に冷間で強加工を施し、これに特定条件の再結晶熱処理を施すことによって実現できる。

【0 0 1 3】本発明は、上記知見事項等に基づいて完成されたものであり、「Ta ターゲットを、合計のガス成分含有量が 1 0 0 ppm 以下で、かつ平均結晶粒径が 1 μm 以下であるところの溶製した Ta の塑性加工材にて構成した点」に大きな特徴を有し、更には「合計のガス成分含有

量が100ppm以下であるTa鑄塊を加工率：90%以上の条件で冷間鍛造した後、0.1mmbar以下の真空中にて加熱温度：900～1300℃で熱処理し再結晶させる工程を取り入れることによって、前記合計のガス成分含有量が100ppm以下で平均結晶粒径が1mm以下のTaターゲットを安定して製造できるようにした点」をも特徴としている。

【0014】ここで、Taターゲット中のガス成分含有量を合計で100ppm以下と限定したのは、合計のガス成分含有量が特に100ppm以下になると高真空中で使用した際のガスの放出量が激減してパーティクル発生が殆どなくなり、平均結晶粒径が1mm以下のTaターゲットにおいてガス成分含有量の合計が100ppm以下であると、スパッタリングして形成される薄膜の均一性（膜厚、膜特性）が飛躍的に改善されて成膜安定性も著しく向上するためである。そして、合計のガス成分含有量100ppm以下のTaターゲットを得るには「電子ビームコールドハースリメルト法」で得た“Taの鑄造インゴット”を出発材とすれば良いことは先に述べた通りであるが、出来ればターゲット中に含有される各ガス成分やその他の不純物成分は次のレベルにまで低減することが望ましい。

#### 〈ガス成分〉

O：50ppm以下， N：50ppm以下， C：50ppm以下， S：10ppm以下， H：10ppm以下。

#### 〈その他の不純物成分〉

Nb：0.01wt%以下， W：0.05wt%以下， Fe：0.01wt%以下， Al：0.01wt%以下， Ni：0.01wt%以下。

【0015】また、Taターゲットの平均結晶粒径を1mm以下と限定したのは、前述したように、平均結晶粒径が1mmを超えていると、例えばTaターゲット中のガス成分含有量が合計で100ppm以下であったとしてもスパッタリングにより形成される薄膜の均一性が十分でなく、半導体デバイスや熱線吸収ガラス等の製品性能への悪影響を拭い切れなくなるためである。更に、Taターゲットを“溶製材”としたのは、粉末冶金材では前述した微細結晶粒組織やガス成分含有量を達成できないことによる。

【0016】一方、Taターゲットを製造するに際して、まずTa鑄塊を90%以上の加工率で冷間鍛造するのは、該加工率が90%を下回ると、再結晶熱処理を施しても均一でかつ平均粒径：1mm以下の結晶粒を得ることができないからである。

【0017】また、再結晶熱処理条件を前記の如くに限定したのは次の理由による。

#### a) 加熱環境

加熱環境の真空程度が0.1mmbarを上回ると、酸素や窒素等のために被処理材表面が汚染され、材料歩留やスパッタリングにて得られる薄膜の性能に悪影響が出るためである。

#### b) 加熱温度

加熱温度が900℃未満であると十分な再結晶がなされないで均一で微細な結晶粒組織が得られず、一方、1300℃を超えて加熱すると結晶粒の粗大化を招き、やはり均一微細な結晶粒組織を得ることができない。そして、上記条件で冷間鍛造・再結晶熱処理が施された材料から、機械加工によってTaターゲットが切り出される。

【0018】ところで、冷間鍛造に供するTa鑄塊は合計のガス成分含有量が100ppm以下となるように溶製されたものを用いるが、このような高純度のTa鑄塊を工業的に得るために「電子ビームコールドハースリメルト法」が適用される。この「電子ビームコールドハースリメルト法」とは、図1で例示するように、電子ビーム溶解設備の溶解チャンバー1内に設置された水冷式銅モールド2の前方に銅製水冷式のコールドハース3を設置し、“原料水平装入装置4から供給される原料電極5を電子銃6からの電子ビームで溶解した原料溶湯”を一旦コールドハース3内に保持してからオーバーフローさせ、これを水冷式銅モールド2内に鑄込んで連続的に凝固させつつ下方から鑄塊7として引き抜く溶解・鑄造法である。なお、図中の符号6'は保温用電子銃、符号8は真空ポンプを示す。

【0019】この方法では、電子ビーム溶解された溶湯を適宜の時間コールドハース内へ滞留させながら鑄型に鑄込むため、コールドハース内に滞留している間に揮発しやすい不純物が真空環境へ十分に揮散・除去されて高純度の鑄塊が得られる。そこで、「電子ビームコールドハースリメルト法」の優れた高純度化作用に着目した本発明者等は、該方法をTaの溶解・鑄造に適用して溶製材の製造実験を繰り返したところ、得られるTa溶解材は1回の溶解操作にもかかわらずガス成分等の不純物が「高温・高真空中で使用しても殆どガスを発生しない程度」にまで十分低減されることを確認した。また、この方法によってTa溶解材中の合計ガス成分含有量が100ppm以下となるように溶製すると、Taターゲットへの含有が忌避される他の不純物（アルカリ金属や放射性元素等）も半導体デバイス用として容認できるレベルにまで低減していることも分かった。そして、これらの知見が本発明の完成に大きく寄与することとなった。なお、電子ビームコールドハースリメルトに供する原料としては、TaパウダーでもTaスクラップでも良い。

【0020】続いて、本発明を実施例によって更に具体的に説明する。

【実施例】まず、商業純度の純Ti製チューブ（外径：120mm×長さ：800mm×肉厚：1mm）にTaスクラップを充填した後、チューブ両端開口に商業純度の純Ti円盤をTIG溶接して溶解電極材を作成した。なお、ここで使用したTaスクラップの成分分析値は、表1に示す通りであった。

【0021】

5

6

|                           | 化 学 成 分 (重量割合) |        |        |    |    |     |      |    |     |    |    |
|---------------------------|----------------|--------|--------|----|----|-----|------|----|-----|----|----|
|                           | %              |        |        |    |    |     | ppm  |    |     |    |    |
|                           | Al             | Fe     | Ti     | W  | Mo | Nb  | O    | N  | C   | S  | H  |
| Ti <sub>62</sub> -Ta製Ta電極 | 0.001          | 0.005  | 3.7    | 10 | 20 | 2.0 | 2700 | 55 | 140 | 1  | 30 |
| Ta溶製 鑄塊                   | 0.0003         | <0.001 | <0.001 | 10 | 15 | 2.0 | 30   | 12 | 27  | <1 | <1 |

【0022】次に、上記溶解電極材を図1に示す如き電子ビームコールドハースリメルティング設備で、

溶解チャンパー内圧力： $10^{-4}$  mmbar，

電子ビーム出力：400 kW，

溶解温度：3200℃，

コールドハース内溶湯の表面積：500 cm<sup>2</sup>，

鑄造速度：50 kg/hr

なる条件にて溶解して水冷式銅モールドに鑄造し、Ta鑄塊を製造した。そして、このようにして得られたTaインゴットについて成分分析を行ったが、その結果は表1に併記した通りであった。この表1からも明らかなように、上記電子ビームコールドハースリメルティングによると揮発ロスしやすいTi分は蒸発除去され、純度の高いTaインゴットを溶製できることが分かる。

【0023】次いで、得られた前記Ta鑄塊を冷間（室温）にて圧下率：95%で据え込み鍛造し、板材とした。そして、これを機械加工し、表面の加工仕上げを行ってターゲット形状・寸法を整えた後、 $10^{-4}$  mmbarの真空圧力下において1100℃で2時間の真空熱処理を施して再結晶させ、ガス成分含有量の合計が表1に示したTa鑄塊のそれと同じ100 ppm以下で平均結晶粒径が500 μmの均一な組織を有するTaターゲットを製造した。

【0024】このようにして製造されたTaターゲットを用いてガラス面へのスパッタ試験を実施したところ、バ

ーティクルの発生もなく、膜厚、膜質が共に極めて均一なTa薄膜を形成することができた。

【0025】

【効果の総括】以上に説明した如く、この発明によれば、従来品と比較して均一性の更に優れた薄膜を形成することができるTa製スパッタリングターゲットを安定提供することが可能となり、Ta又はTa合金薄膜を利用する部材の性能向上に多大な寄与が期待できるなど、産業上極めて有用な効果もたらされる。

【図面の簡単な説明】

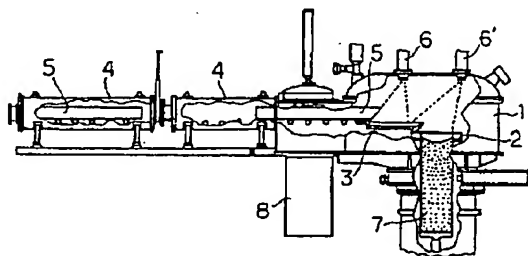
【図1】本発明法に適用し得る電子ビームコールドハースリメルト装置例の概要説明図である。

【図2】実施例で使用した溶解電極材の概要説明図である。

【符号の説明】

- 1 溶解チャンパー
- 2 水冷式銅モールド
- 3 コールドハース
- 4 原料水平装入装置
- 5 原料電極
- 6 電子銃
- 6' 電子銃
- 7 鑄塊
- 8 真空ポンプ

【図1】



【図2】

